

Rec'd PCT/PTO 30-MAR-2005

200225137

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PCT/EP 03 / 1 0 5 0 2

22. 09. 2003

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 45 623.2
Anmeldetag: 30. September 2002
Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH,
Frankfurt am Main/DE
Bezeichnung: Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen
IPC: C 07 C, B 01 F, C 08 K

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

faust

Beschreibung

5 Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen

- Die Erfindung betrifft Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen und Carbonsäuren und ihre Verwendung.

10 Ester von Polyolen und langkettigen Carbonsäuren, insbesondere Fettsäuren, sind seit langem bekannt und werden in der Technik weitverbreitet genutzt. Beispiele dafür sind natürliche und synthetische Glycerinester von Fettsäuren, Pentaerythrittrastearat, Diglycerinstearate und Oleate, Pentaerythritmontanat, Trimethylolpropanmontanat und viele weitere Verbindungen.

15

Viele dieser Produkte finden Anwendung in der Kunststoffverarbeitung, zum Teil werden sowohl Produkte auf Basis von Fettsäure als auch Produkte auf Basis von Montanwachssäure nebeneinander eingesetzt, weil sie sich in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften ergänzen.

20

Bei den Fettsäuren handelt es sich um kettenreine oder in ihren Kettenlängenverteilungen gemischt eingesetzte Produkte der Kettenlängen C_8 bis C_{18} , in Ausnahmefällen stehen auch C_{22} gesättigt und C_{22} ungesättigt zur Verfügung.

25 Bei dem sehr wichtigen Produkt Montanwachssäure handelt es sich um Mischungen langkettiger Carbonsäuren mit 24 bis 34 C-Atomen, die bei der Raffination von Montanwachs anfallen.

Aufgrund der Kettenlängenverteilung der Säuren (i.e. Fettsäuren und
30 Montanwachssäure) verhalten sich die Derivate dieser Säuren in Kunststoffen unterschiedlich. Die stark polaren Fettsäurederivate sind in polaren Kunststoffen besser verträglich und wirken mehr innerlich, Montanwachssäurederivate mit ihren längeren Alkylketten sind weniger polar als Fettsäurederivate und wirken in polaren

Kunststoffen mehr äußerlich. Beide Wirkweisen sind für die Verarbeitung gewünscht und erforderlich.

Fettderivate sind wegen des geringeren Molgewichtes im Vergleich zu
5 Montanderivaten polarer. "Innerliche" und "äußerliche Wirkung" sind vor allem bei
der Verarbeitung von PVC oder anderen Kunststoffen verwendete Begriffe über den
Ort der Wirkung von Gleitmitteln. Innerliche Mittel wirken in der Schmelze oder beim
PVC im Polymerkorn, äußerliche Gleitmittel wirken an der Phasengrenze Schmelze
zu Werkzeug und wirken dann auch als Trennmittel. Unpolare Gleitmittel wirken in
10 polaren Kunststoffen äußerlich, polare Gleitmittel wirken in unpolaren Kunststoffen
äußerlich und umgekehrt.

Montanwachsderivate zeigen in der Regel eine merkliche Eigenfarbe, die ihren
Einsatz in transparenten Anwendungen im allgemeinen verbietet. Fettsäureester
15 haben nur geringe Eigenfarbe, sind aber wegen ihrer kürzeren Kettenlänge häufig zu
polar und zu beweglich oder volatil bei hoher Temperaturbelastung.

Es besteht daher schon seit geraumer Zeit der Wunsch nach Produkten mit
Montanwachseigenschaften und geringer Eigenfarbe bzw. nach Produkten mit der
20 geringen Eigenfarbe von Fettderivaten und den Eigenschaften von
Montanwachsderivaten.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Ester, die beide Carbonsäuretypen
(Fettsäure und Montanwachssäure) gleichzeitig im Molekül enthalten, die
25 vorgenannten erwünschten Eigenschaften zeigen.

Gegenstand der Erfindung sind daher Ester und Partialester der eingangs
genannten Art, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen
Carbonsäurerest und/oder einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 24 bis
30 34 C-Atomen (Komponente B) und mindestens einen Carbonsäurerest und/oder
einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 8 bis 22 C-Atomen (Komponente C)
enthalten.

Bevorzugt weist der mehrwertige Alkohol 3 bis 12 Hydroxylgruppen auf.

Bevorzugt handelt es sich bei dem mehrwertigen Alkohol um Trimethylolpropan, Trimethyloethan, Pentaerythrit, Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan und/oder deren ethoxylierte Derivate.

- 5 . Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem mehrwertigen Alkohol um Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit.

Bevorzugt enthält der Rest der Carbonsäuremischung (Komponente C) 8 bis 18 C-Atome.

10

Bevorzugt enthalten die Ester und Partialester außerdem mindestens einen Dicarbonsäurerest und/oder den Rest einer Dicarbonsäuremischung (Komponente D).

- 15 Bevorzugt stammen der Dicarbonsäurerest und/oder der Rest der Dicarbonsäuremischungen von Verbindungen wie Adipinsäure, Dodecandisäure oder Dimerfettsäure ab.

Bevorzugt weisen die Ester und Partialester nach der vorliegenden Erfindung eine Säurezahl von 5 bis 25 auf.

20

Bevorzugt weisen die Ester und Partialester nach der vorliegenden Erfindung eine Hydroxylzahl von 5 bis 400 auf (definiert nach DGF-Methode M-IV-6 (57)).

- 25 Besonders bevorzugt weisen die Ester und Partialester nach der vorliegenden Erfindung eine Hydroxylzahl von 5 bis 150 auf.

Die Erfindung betrifft ebenfalls die Verwendung von Ester und Partialester nach der vorliegenden Erfindung als Verarbeitungshilfsmittel bzw. bei der Verarbeitung von Kunststoffen.

30

Bevorzugt handelt es sich bei den Kunststoffen um Thermoplaste.

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Thermoplasten um Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polyamid oder Polypropylen.

Die erfindungsgemäßen Ester und Partialester können als Dispergierhilfsmittel für
 5 Pigmente verwendet werden sowie als Gleitmittel bei der Verarbeitung von
 Kunststoffen.

Sie können auch zur Herstellung von Mikronisaten verwendet werden.

10 Wie allgemein bekannt, entstehen bei der Umsetzung von mehrwertigen Alkoholen mit Carbonsäuren zu Estern immer Mischungen von Estern unterschiedlicher Veresterungsgrade. Setzt man Alkohole mit drei oder mehr Alkoholfunktionen ein, wie beispielsweise Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Glycerin, Sorbitol, Ditrime-
 15 thylolpropan, Dipentaerythrit, Diglycerin oder Polyglycerin, so ist es möglich, in einem zweistufigen Verfahren und einem sauren Katalysator zuerst die Partialester der hochmolekularen Säure (Komponente B) herzustellen und anschließend die noch alle oder einen Teil der freien Hydroxylgruppen mit der reaktiveren niedermolekularen Säure (Komponente C) umzusetzen. So entsteht ein Polyolester bzw. Partialester, in denen gezielt Carbonsäuren mit 8 bis 22 und 24 bis
 20 34 C-Atomen eingebaut werden.

Mischester aus einem Polyol und unterschiedlichen Carbonsäuremolekülen wie Fettsäure oder Montanwachssäure, die noch freie Hydroxylfunktionen enthalten, können dann mit zweiwertigen Carbonsäuren (Komponente D) wie Adipinsäure,
 25 Dodecandisäure oder Dimerfettsäure noch zu Oligomeren umgesetzt werden.

Das Prinzip funktioniert nicht mit zweiwertigen Alkoholen, da hier zwangsläufig immer Diester entstehen, die nur eine Sorte Carbonsäuren enthalten.

30 Setzt man für die Veresterung einen Sn-haltigen Katalysator ein, dann kann die Reaktion auch in einem einzigen Verfahrensschritt durchgeführt werden.

Beispiele zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ester und Partialester.

Beispiel 1: Trimethylolpropan (TMP) Mischester**Verfahren:**

Montanwachssäure (1,5 mol) wurde bei 100°C aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur Trimethylolpropan (1 mol) und Methansulfonsäure 70 %ig (0,2 Gew.-%)

- 5 zugesetzt, dann auf 120°C aufgeheizt. Der Ansatz wurde mit N₂ inertisiert, 3 Stunden unter Abdestillieren des Reaktionswassers gerührt, dann wurde die Talgfettsäure (1,2 mol) zugegeben und verestert bis die Säurezahl unter 12 abgesunken war. Der Katalysator wurde mit 30 %iger NaOH neutralisiert, das Endprodukt getrocknet und filtriert.

10

Beispiel 2: Glycerin Mischester

Montanwachssäure (1,1 mol) und Talgfettsäure (1,2 mol) wurden bei 100°C aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur Glycerin (1 mol) und Fascat 2001 (0,1 Gew.-%) zugesetzt, dann auf 190°C aufgeheizt. Der Ansatz wurde mit N₂

- 15 inertisiert, unter Abdestillieren des Reaktionswassers gerührt bis die Säurezahl unter 15 abgesunken war, dann abgekühlt auf 120°C und filtriert.

Beispiel 3: Pentaerythrit Mischester

Montanwachssäure (1,5 mol) und Talgfettsäure (2 mol) wurden bei 100°C

- 20 aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur Pentaerythrit (1 mol) und Fascat 2001 (0,1 Gew.-%) zugesetzt, dann auf 190°C aufgeheizt. Der Ansatz wurde mit N₂ inertisiert, unter Abdestillieren des Reaktionswassers gerührt bis die Säurezahl unter 20 abgesunken war, dann abgekühlt auf 120°C und filtriert.

Beispiel 4: Pentaerythrit Komplexester

Montanwachssäure (1,1 mol) und Talgfettsäure (2 mol) wurden bei 100°C

- aufgeschmolzen und bei dieser Temperatur Pentaerythrit (1 mol) und Fascat 2001 (0,1 Gew.-%) zugesetzt, dann auf 190°C aufgeheizt. Der Ansatz wurde mit N₂ inertisiert, unter Abdestillieren des Reaktionswassers gerührt bis die Säurezahl unter 40 abgesunken war, dann wurde mit Adipinsäure versetzt und verestert bis die SZ unter 20 abgesunken war, dann abgekühlt auf 120°C und filtriert.

Tabelle 1: Eigenschaften der Edukte/Produkte

Typ	SZ	VZ	FH	Tp	SV
	mg KOH	mg KOH	bar	°C	mPas
Trimethylolpropan	11,8	145,1	237	62,9	27
Glycerin	13,12	156,8	340	71,9	26
Pentaerythrit	12	153	380	71,9	39
Pentaerythritkomplex nach Beispiel 4	17,5	188,6	280	69	42

SZ = Säurezahl nach DIN 53402

5 VZ = Verseifungszahl nach DIN 53401

FH = Fließhärte

Tp = Tropfpunkt °C nach DIN 51801/2

SV = Schmelzviskosität bei 100°C nach DIN 51562

- 10 Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Produkte wurden bei der Verarbeitung verschiedener Kunststoffe geprüft und zeigten gegenüber reinen Montanwachsderivaten Verbesserung in den Farbeigenschaften ohne signifikante Verluste in der Performance zu zeigen.

15 Anwendungsprüfungen

Tabelle 2: Flüchtigkeit

Typ	Flüchtigkeit in %	
	220°C	260°C
Trimethylolpropan	0,4	1,3
Glycerin	0,5	2
Pentaerythrit	0,5	2
Pentaerythritkomplex nach Beispiel 4	0,5	1,7
Glycerinmonostearat	1,8	6,9
Fettsäurekomplexester*	0,6	2,2
Glycerinmontanat	0,4	1,2

Typ	Flüchtigkeit in %	
	220°C	260°C
Pentaerythritmontanat	0,5	1,3
Montansäurekomplexester**	0,4	1,2

* ®Loxiol G70S der Fa. Cognis

** ®Licolub WE 40 der Fa. Clariant GmbH

5 Tabelle 3: Yellownessindex (Messung der Vergilbung von nahezu weißen Materialien gemäß DIN 6167)

Estertyp	Gelbwert SKT (bei einem Gehalt an Prüfprodukt von)			
	0,3 %		0,5 %	
	nach 5 min	nach 15 min	nach 5 min	nach 15 min
Trimethylolpropan Mischester	2,9	4,1	3,4	7
Glycerin Mischester				
Pentaerythrit Mischester				
Pentaerythritkomplexester nach Beispiel 4				
TMP Montanat	2,9	7,2	4	8,2
Fettsäurekomplexester*	2,9	7,2	3,8	7,8
Glycerinmontanat	3,5	8,3	5,1	9
Pentaerythritmontanat	3,6	7,5	5,8	10
Montansäurekomplexester**	3,8	7,5	3,8	8,8

* ®Loxiol G70S der Fa. Cognis

10 ** ®Licolub WE 40 der Fa. Clariant GmbH

Für die Messungen und Messergebnisse der Tabellen 3 bis 5 wurde folgende Rezeptur eingesetzt (in Gew.-%):

®Vinnolit S 3160 100 Gew.-%

15 ®Irgastab 17 MOK 1,5 Gew.-%

®Paraloid K 120 N 1 Gew.-%

®Loxiol G 16 0,3 Gew.-%

Prüfprodukt (\triangle Estertyp) wahlweise 0,3 oder 0,5 Gew.-%

Tabelle 4: Transparenz (nach ASTM D 1003)

Estertyp	Transparenz in % (bei einem Gehalt an Prüfprodukt von)			
	0,3 %		0,5 %	
	nach 5 min	nach 15 min	nach 5 min	nach 15 min
TMP Mischester	83	79	67	74
Glycerin Mischester	85	83	77	80
Pentaerythrit Mischester	79	80	68	70
Pentaerythritkomplexester nach Beispiel 4	84	82	77	77
Glycerinmonostearat	78	80	66	73
Fettsäurekomplexester*	86	82	83	81
Glycerinmontanat	78	80	66	71
Pentaerythritmontanat	78	80	66	70
Montansäurekomplexester**	86	86	81	82

5

* ® Loxliol G70S der Fa. Cognis

** ® Licolub WE 40 der Fa. Clariant GmbH

Tabelle 5: Trennwirkung

10

Estertyp	Transparenz in % (bei einem Gehalt an Prüfprodukt von)			
	0,3 %		0,5 %	
	KZ	WZ	KZ	WZ
TMP Mischester	28	32	33	38
Glycerin Mischester	24	35	27	35
Pentaerythrit Mischester	32	35	36	38
Pentaerythritkomplexester nach Beispiel 4	31	33	36	37
Glycerinmonostearat	29	34	36	38
Fettsäurekomplexester*	19	33	30	35
Glycerinmontanat	30	33	27	37

Estertyp	Transparenz in % (bei einem Gehalt an Prüfprodukt von)			
	0,3 %		0,5 %	
Pentaerythritmontanat	31	33	33	35
Montansäurekomplexester*	14	30	28	33

* ®Loxiol G70S der Fa. Cognis

** ®Licolub WE 40 der Fa. Clariant GmbH

Patentansprüche:

1. Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen (Komponente A) und Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen
5 Carbonsäurerest und/oder einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 24 bis 34 C-Atomen (Komponente B) und mindestens einen Carbonsäurerest und/oder einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 8 bis 22 C-Atomen (Komponente C) enthalten.
- 10 2. Ester und Partialester nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mehrwertige Alkohol 3 bis 12 Hydroxylgruppen aufweist.
- 15 3. Ester und Partialester nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mehrwertigen Alkohol um Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Glycerin, Diglycerin, Polyglycerin, Sorbitol, Dipentaerythrit, Ditrिमethylolpropan und/oder deren ethoxylierte Derivate handelt.
4. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem mehrwertigen Alkohol um
20 Trimethylolpropan, Glycerin und/oder Pentaerythrit handelt.
5. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Fettsäurerest oder der Rest der Fettsäuremischung (Komponente C) 8 bis 18 C-Atome enthält.
25
6. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem mindestens einen Dicarbonsäurerest und/oder den Rest einer Dicarbonsäuremischung (Komponente D) enthalten.
- 30 7. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Dicarbonsäurerest und/oder der Rest der Dicarbonsäuremischungen von Verbindungen wie Adipinsäure, Dodecandisäure oder Dimerfettsäure abstammen.

8. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Säurezahl von 5 bis 25 aufweisen.
9. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Hydroxylzahl von 5 bis 400 aufweisen.
10. Ester und Partialester nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Hydroxylzahl von 5 bis 150 aufweisen.
11. Verwendung von Ester und Partialester nach den Ansprüchen 1 bis 10 als Verarbeitungshilfsmittel bzw. der Verarbeitung von Kunststoffen.
12. Verwendung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Kunststoffen um Thermoplaste handelt.
13. Verwendung nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Thermoplasten um Polyvinylchlorid, Polyester, Polycarbonat, Polyamid oder Polypropylen handelt.
14. Verwendung von Ester und Partialester nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Dispergierhilfsmittel für Pigmente.
15. Verwendung von Ester und Partialester nach den Ansprüchen 1 bis 9 zur Herstellung von Mikronisaten.

Zusammenfassung

Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen

- 5 Die Erfindung betrifft Ester und Partialester aus mehrwertigen Alkoholen
- (Komponente A) und Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens
 - einen Carbonsäurerest und/oder einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 24 bis 34 C-Atomen (Komponente B) und mindestens einen Carbonsäurerest und/oder einen Rest einer Carbonsäuremischung mit 8 bis 22 C-Atomen (Komponente C)
- 10 enthalten und ihre Verwendung.